

ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΑΤΡΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2021

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Σκοπός
2. Εισαγωγή
3. Θεωρία
4. Πειραματική διάταξη και διαδικασία
 - 4.1 Ρευστά δείγματα
 - 4.2 Αέρια δείγματα
5. Επεξεργασία αποτελεσμάτων – ζητούμενα της άσκησης
6. Βιβλιογραφία

Οι σημειώσεις των εργαστηριακών ασκήσεων έχουν διαμορφωθεί σύμφωνα με το Πρόγραμμα Σπουδών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών.

Η συγγραφή των σημειώσεων έγινε με την συνεργασία των

Δημήτρης Σπαρτινός, Λέκτορας, ΤΧΜ
Αλέξανδρος Κατσαούνης, Καθηγητής, ΤΧΜ
Σουζάννε Μπρόσντα, ΕΔΙΠ, ΤΧΜ

1 Σκοπός

Σκοπός της εργαστηριακής άσκησης είναι να εξοικειωθούν οι φοιτητές με τη χρήση του Αέριου Χρωματογράφου για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ουσιών

- A) σε ρευστό διάλυμα καθαρού μεθυλεστέρα (99%), υδατικού άγνωστου διαλύματος και
- B) σε αέρια μίγματα. Να εφαρμοστεί η αέρια χρωματογραφία για τη βαθμονόμηση των αντιδρώντων C_2H_4 και O_2 .

2 Εισαγωγή

Η χρωματογραφία είναι μια μέθοδος διαχωρισμού μειγμάτων, που στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση (*stationary phase*). Ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση (*mobile phase*) και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους.

Τα είδη και η θεωρία της χρωματογραφίας περιέχονται στο σχετικό βιβλίο [1] και στο μάθημα [Ενόργανη Χημική Ανάλυση \(CMNG2142\)](#).

3 Θεωρία

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία εβδομήντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Στην αέρια χρωματογραφία η ακίνητη φάση είναι το υλικό της στήλης και η κινητή φάση το φέρον αέριο.

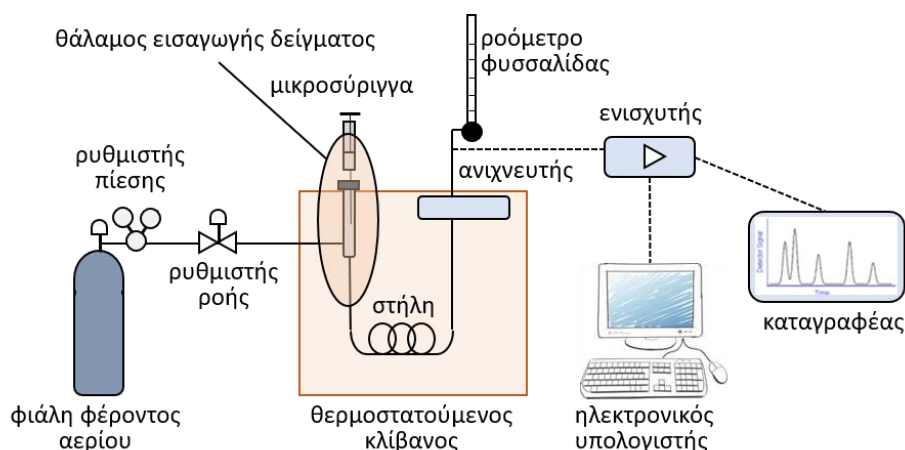
Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός αέριου χρωματογράφου φαίνονται στο Σχήμα 1. Το φέρον αέριο (συνήθως N_2 , He , H_2) περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με υψηλή πίεση και οδηγείται στη στήλη με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής της κινητής φάσης.

Τα ρευστά δείγματα εισάγονται σ' ένα θερμαινόμενο θάλαμο στην κορυφή της στήλης με μια μικροσύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, (δηλαδή ένα διάφραγμα = *septum*). Τα δείγματα σε αέρια φάση εισάγονται με μια ειδική βαλβίδα.

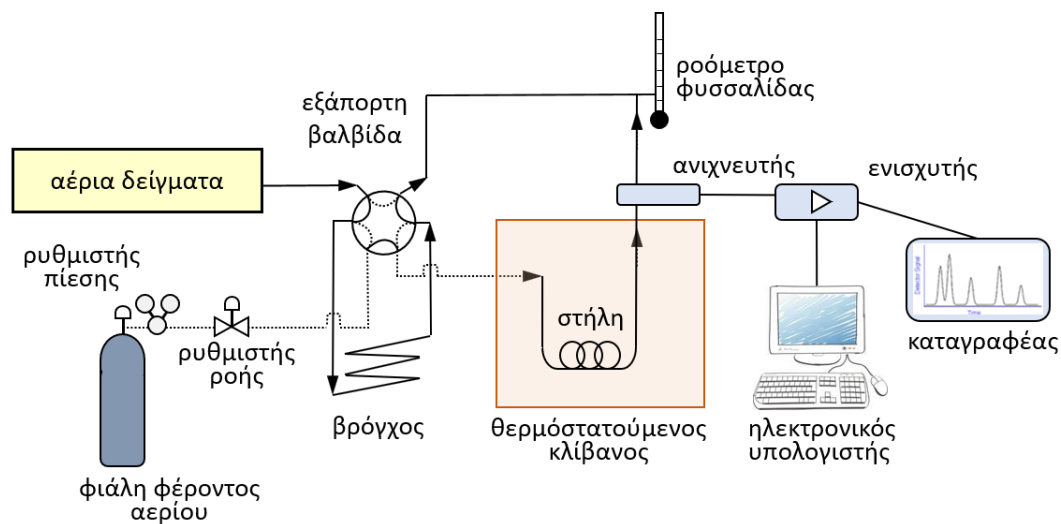
Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη, όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.

Στην έξοδο υπάρχει ένα ροόμετρο φυσαλίδας για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο κλίβανο στον οποίο μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

Επίσης περιλαμβάνεται η εφαρμογή των υπολογιστών στην αέρια χρωματογραφία για τη λήψη των πειραματικών μετρήσεων και την επεξεργασία των δεδομένων.



Σχήμα 1α: Βασικά χαρακτηριστικά ενός Αέριου Χρωματογράφου για την ανάλυση ρευστών δειγμάτων.



Σχήμα 1β: Βασικά χαρακτηριστικά ενός Αέριου Χρωματογράφου για την ανάλυση αέριων δειγμάτων.

Στο μάθημα «[Ενόργανη Χημική Ανάλυση \(CMNG2142\)](#)» περιέχονται αναλυτικά στοιχεία για το φέρον αέριο, την εισαγωγή του δείγματος, τις χρωματογραφικές στήλες, τους ανιχνευτές, την ποιοτική

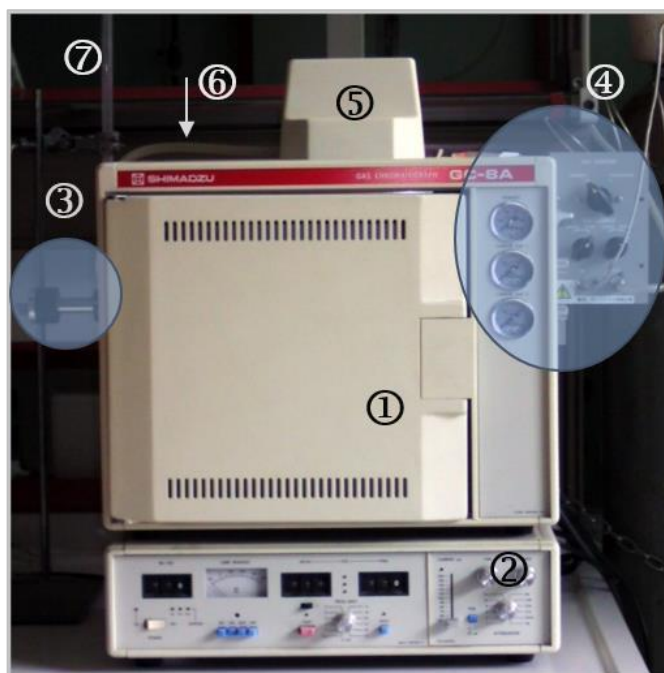
και ποσοτική ανάλυση με τη χρήση αέριου χρωματογράφου και την επίδραση της θερμοκρασίας στη λειτουργία του.

4 Πειραματική διάταξη και διαδικασία

4.1 Περιγραφή πειραματικής συσκευής

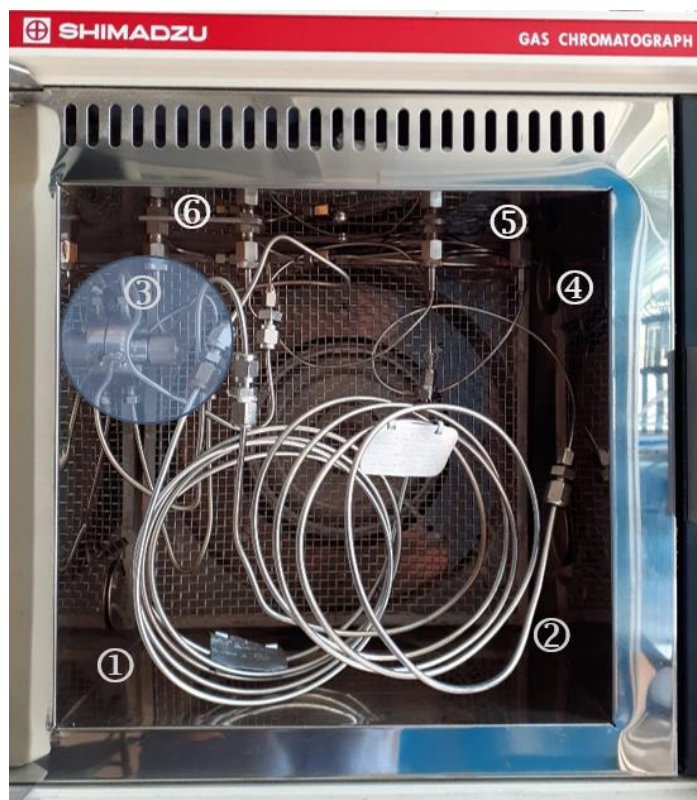
Για τη διεξαγωγή της άσκησης χρησιμοποιούνται τα εξής:

- αέριος χρωματογράφος SHIMADZU GC-8ART (Σχήμα 2), πρόγραμμα GLASS VP STARTER 1-1 (σχήματα 2α, 2β και 3)
- φέρον αέριο He (99.999%)
- εκτυπωτής EPL 5800 L της EPSON
- υπολογιστής τύπου Pentium-133
- ρευστά δείγματα (μεθυλεστέρας $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 99% Alfa Aesar, CAS 79-20-9, υδατικό διάλυμά άγνωστης συγκέντρωσης)
- αέρια δείγματα (μίγματα C_2H_4 – He 9,3%, και O_2 – He, 10,4%, L' Air Liquide)



Σχήμα 2α: Ο Αέριος Χρωματογράφος του Εργαστηρίου, εξωτερική όψη

①	Θερμοστατούμενος κλίβανος
②	Μονάδα ρύθμισης και ελέγχου
③	βαλβίδα τεσσάρων θυρών
④	ρυθμιστής πίεσης και ροής, βαλβίδα έξι θυρών με βρόγχο (loop) μετρικά ρολόγια πίεσι φέροντος αερίου
⑤	ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
⑥	θάλαμος εισαγωγής για ρευστά δείγματα
⑦	Ροόμετρο φυσαλίδας, έξοδος



Σχήμα 2β: Ο Αέριος Χρωματογράφος του Εργαστηρίου, εσωτερική όψη

①	χρωματογραφική στήλη, Hayesep A
②	χρωματογραφική στήλη, Porapak Q
③	Βαλβίδα τεσσάρων θυρών
④	Είσοδος φέροντος αερίου
⑤	Προς ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
⑥	Προς θάλαμο εισαγωγής για ρευστά δείγματα

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιείται είναι τύπου GC-8APT του οίκου SHIMADZU EUROPA GmbH (Σχήματα 2) και έχει ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

Στο χρωματογράφο είναι τοποθετημένες δύο χρωματογραφικές στήλες, στις οποίες εισάγεται το δείγμα.

- (α) στην στήλη Porapak Q μέσω των θαλάμων εισαγωγής για ρευστά δείγματα (δείτε Σχήμα 2β)
- (β) στην στήλη Hayesep A μέσω βαλβίδας τύπου MGS-4 με βρόγχο χωρητικότητας 2 ml για αέρια δείγματα (δείτε Σχήμα 2β).

Το τμήμα τροφοδοσίας του φέροντος αερίου περιλαμβάνει μια φιάλη πεπιεσμένου He υψηλής καθαρότητας, ρυθμιστές πίεσης, ρυθμιστές ροής και ροόμετρα.

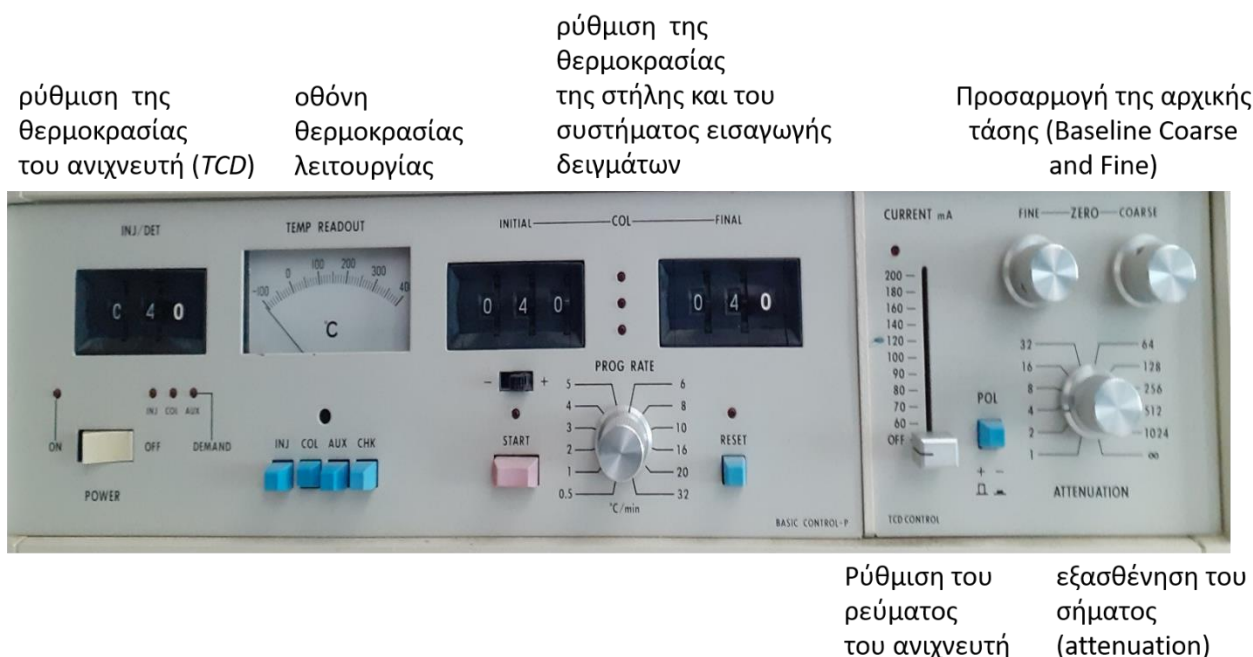
Μια μεταβολή κατά 1% της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου προκαλεί μεταβολή κατά περίπου 1% χρόνου κατακράτησης. Απαιτείται η ροή να παραμένει σταθερή και επιτυγχάνεται με α) τον έλεγχο της πίεσης εισόδου του αερίου και β) τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του αερίου.



Σχήμα 3: Οι ρυθμιστές πίεσης (μανοεκτοντωτής) διαθέτουν δυο διαφορετικά στάδια ρύθμισης 1) υψηλή πίεση εισόδου 2) χαμηλή πίεση εξόδου (4.5 – 8 bar στην άσκηση).

Η ροή του φέροντος αερίου μέσα από τις δύο στήλες ρυθμίζεται χωριστά για κάθε μία, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή και ίδια για τις δύο στήλες. Στην έξοδο του χρωματογράφου υπάρχει ένα ροόμετρο φυσαλίδας για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου χωριστά για κάθε μία στήλη (50 ml/min).

Το αναλογικό σήμα εξόδου του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) οδηγείται σε ένα προσωπικό υπολογιστή τύπου Pentium-133, ο οποίος είναι εφοδιασμένος με μια κάρτα SS 420. Ο υπολογιστής καταγράφει το σήμα εξόδου του χρωματογράφου σαν συνάρτηση του χρόνου (χρωματογράφημα) δια μέσου του προγράμματος GLASS VP STARTER 1-1, η βασική χρήση του οποίου θα εξηγηθεί κατά την εκτέλεση της Άσκησης. Τα αποτελέσματα τυπώνονται με εκτυπωτή EPL 5800 L της EPSON.



Σχήμα 4: Μονάδα ρύθμισης και ελέγχου

Η μονάδα, σχήμα 4, δίνει την δυνατότητα για τη ρύθμιση και τον έλεγχο των θερμοκρασιών και του ρεύματος του ανιχνευτή. Τα πιο σημαντικά δεδομένα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Ρύθμιση του αέριου χρωματογράφου

	Ρευστά δείγματα Μέρος Α Column 2 - Carrier gas 2	Αέρια δείγματα Μέρος Β Column 1 - Carrier gas 1
φέρον αέριο	250 kPa He σε ροή $F = 50 \text{ ml/min}$	215 kPa He σε ροή $F = 50 \text{ ml/min}$
στήλη	Porapak Q	Hayesep A
σύστημα εισαγωγής δειγμάτων (δειγματοληψία)	μικροσύριγγα	Βαλβίδα με βρόγχο χωρητικότητας 2 ml
θερμοκρασία της στήλης	140°C	60°C
Θερμοκρασία του ανιχνευτή και του συστήματος εισαγωγής δειγμάτων	170°C	110°C
Ρεύμα του ανιχνευτή	120 mA	140 mA
δείγματα	Μεθυλεστέρας 99%, υδατικό διάλυμά μεθυλεστέρα	μίγματα $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{He}$ 9,3% και $\text{O}_2 - \text{He}$, 10,4%
Πόλωση του ρεύματος (Polarity)	αρνητική	θετική

4.2 Πειραματική διαδικασία

Εκκίνηση του αερίου χρωματογράφου

- ✓ Ενεργοποιήστε τον αέριο χρωματογράφο .
- ✓ Ρυθμίστε την θερμοκρασία (στήλες, ανιχνευτής και σύστημα εισαγωγής δειγμάτων αρχικά για αέρια δείγματα (Πίνακας 1).
- ✓ Επιλέξτε την στήλη (Πίνακας 1).
- ✓ Ανοίξτε την φιάλη του φέροντος αερίου. Η πίεση εξόδου προς τις στήλες είναι προρυθμισμένη στα 6 *bar*. Η αρχική πίεση με 6 *bar* χωρίζεται σε δυο ροές. Σημειώστε οι τιμές των πιέσεων για το φέρον αέριο στις δυο στήλες.
- ✓ Βεβαιωθείτε για την ροή του φέροντος αερίου στην έξοδο του χρωματογράφου (ροόμετρο φυσαλίδας) για τις δυο στήλες χωριστά. Χρησιμοποιείτε το χρονόμετρο για την μέτρηση όγκου 5 *ml*). Υπολογίστε τις ροές.
- ✓ Ρυθμίστε το ρεύμα του ανιχνευτή (Πίνακας 1).

Μέρος Α – ρευστά δείγματα

Ο μεθυλεστέρας έχει διαλυτότητα 33% κατά βάρος στο νερό. Αρχικά παρασκευάζεται υδατικό (άγνωστο) διάλυμά του με περιεκτικότητα μικρότερη από τη διαλυτότητα. Το διάλυμα του μεθυλεστέρα τοποθετείται σε μια απλή φιάλη.

Με κατάλληλη μικροσύριγγα λαμβάνονται

- (α) πέντε δείγματα ορισμένου όγκου (2 – 10 *μl*) από σχεδόν καθαρό μεθυλεστέρα (98%) για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφήματος).
- (β) δύο τουλάχιστον δείγματα ορισμένου όγκου (5 *μl*) από το άγνωστο διάλυμα.

Με ένεση μέσω μικροσύριγγας εισάγονται στη χρωματογραφική στήλη Porapak Q για διαχωρισμό και ανάλυση, ενώ ταυτόχρονα στον υπολογιστή αρχίζει η καταγραφή του χρωματογραφήματος. (β) Πρώτο εξέρχεται το H₂O ($t_R \sim 1 \text{ min}$) τη στήλη και στη συνέχεια ο εστέρας ($t \sim 6,5 \text{ min}$). Από την ανάλυση των χρωματογραφημάτων (α) λαμβάνεται την αρχική ποσότητα του εστέρα (βαθμονόμηση). Από την ανάλυση των χρωματογραφημάτων (β) λαμβάνεται την τιμή της άγνωστης ποσότητας του εστέρα.

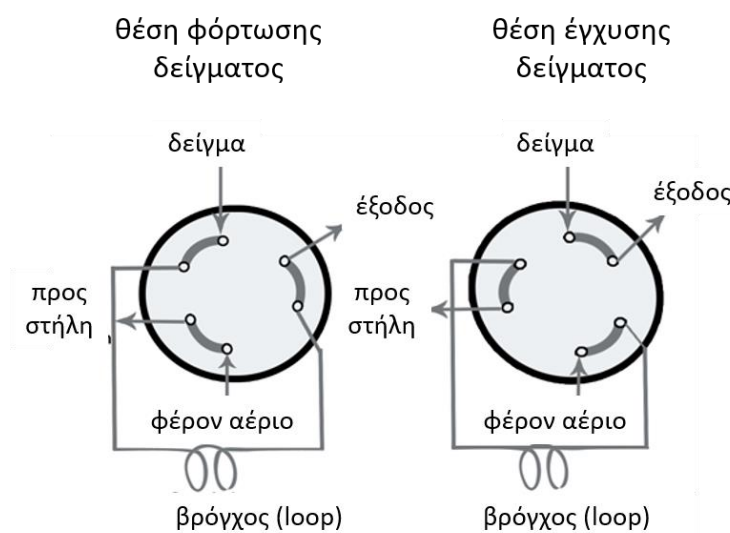
Είναι πολύ σημαντικό για την ποιότητα των χρωματογραφημάτων η ένεση να γίνεται σε πολύ μικρό χρόνο και περίπου τον ίδιο για όλα τα δείγματα.

Μέρος Β - αέρια δείγματα

Με την βαλβίδα έξι θυρών (με βρόγχο χωρητικότητας 2 ml) λαμβάνονται τρία τουλάχιστον δείγματα του μίγματος $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{He}$ 9,3% ($f \sim 80 - 100\text{ ml/min}$) και του μίγματος $\text{O}_2 - \text{He}$, 10,4% ($f \sim 80 - 100\text{ ml/min}$).

Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι Hayesep A και από αυτήν εξέρχονται κατά σειρά τα αέρια O_2 ($t_R \sim 0.65\text{ min}$), και C_2H_4 ($t_R \sim 2\text{ min}$). Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιείται βαλβίδα έξι θυρών με βρόγχο χωρητικότητας 2 ml .

Με τη βαλβίδα έξι θυρών στη θέση Α (θέση φόρτωσης δείγματος), Σχήμα 4, το δείγμα ρέει μέσω του εξωτερικού βρόχου, ενώ το φέρον αέριο ρέει απευθείας στην στήλη. Με την βαλβίδα στη θέση Β (θέση έγχυσης δείγματος), το παγιδευμένο δείγμα στο βρόχο εγχέεται στη στήλη.



Σχήμα 4: Διάγραμμα ροής - Γενική λειτουργία της βαλβίδας έξι θυρών (youtube video [Principle of a six port sampling valve](#))



Σχήμα 5: Συγκεκριμένη λειτουργία της βαλβίδας έξι θυρών στο εργαστήριο

Αρχική θέση (θέση φόρτωσης δείγματος) Τελική θέση (θέση έγχυσης δείγματος)
 Βαλβίδα ① open $\rightarrow$ close σε $t = 0$, βαλβίδα ② open $\rightarrow$ close σε $t = 20 \text{ sec}$, βαλβίδα ③ charge $\rightarrow$ discharge σε $t = 30 \text{ sec}$ και ταυτόχρονα αρχίζει η καταγραφή του χρωματογραφήματος στον υπολογιστή

Τερματισμός του αερίου χρωματογράφου

- ✓ Σβήστε το ρεύμα του ανιχνευτή.
- ✓ Ρυθμίστε την θερμοκρασία τις στήλες και την θερμοκρασία του ανιχνευτή και του συστήματος εισαγωγής δειγμάτων στα 20°C.
- ✓ Απενεργοποιήστε τον αέριο χρωματογράφο.
- ✓ Κλείστε την φιάλη του φέροντος αερίου όταν το σύστημα έχει φτάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5 Επεξεργασία αποτελεσμάτων – ζητούμενα της άσκησης

Κάθε φοιτητές/φοιτήτρια παραδίδει μια έκθεση, ακολουθώντας τις γενικές οδηγίες που έχουν δοθεί στις [Οδηγίες για το Εργαστήριο Διεργασιών I](#). Η τελική μορφή των κειμένων που θα δημοσιευθούν θα πρέπει να ακολουθεί πιστά τις οδηγίες συγγραφής που δίνονται στο παράδειγμα ([πρότυπο για την έκθεση](#)).

Κάθε έκθεση ελέγχεται για λογοκλοπή με το πρόγραμμα [Turnitin](#). Σε περίπτωση [λογοκλοπής](#) άνω του 30%, η έκθεση θα αξιολογηθεί με 0/10.

Μέρος Α- ρευστά δείγματα

- (1) Συμπληρώστε έναν πίνακα με το εμβαδόν των κορυφών αναφέροντας όλα τα χρωματογραφήματα.
- (2) Υπολογίστε την αρχική συγκέντρωση του μεθυλεστέρα σε mol/l .
- (3) Από το εμβαδόν (area) των κορυφών του υδατικού δείγματος να υπολογιστεί η συγκέντρωση του εστέρα $C_{\nu\delta}$ σε mol/l , χρησιμοποιώντας την βαθμονόμησης του καθαρού μεθυλεστέρα και θεωρώντας ότι το εμβαδόν μιας κορυφής στο χρωματογράφημα είναι ανάλογο της ποσότητας της ουσίας που υπήρχε στο δείγμα. Όλα τα αποτελέσματα αυτού του ερωτήματος να δοθούν σε μορφή πίνακα.
- (4) Ποια είναι τα πιθανά πειραματικά σφάλματα κατά την ανάλυση ρευστών δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία;

Μέρος Β - αέρια δείγματα

- (1) Συμπληρώστε έναν πίνακα με τον χρόνο κατακράτησης (t_R) και το εμβαδόν των κορυφών αναφέροντας όλα τα χρωματογραφήματα.
- (2) Επεξεργασία των χρωματογραφημάτων και βαθμονόμηση του αντιδρώντος C_2H_4 O_2 , καθώς και του μίγματος $CO_2 - He$ 0,1082% (ή 1082 ppm) είτε γραφικά είτε αριθμητικά. Υπολογίστε τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση.

(Η βαθμονόμηση των αντιδρώντων και του μίγματος $CO_2 - He$ χρειάζεται στην άσκηση «καταλυτική οξείδωση αιθυλενίου» για την ανάλυση του μίγματος (ένα μίγμα C_2H_4/O_2 σε He) το οποίο τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα και για την ανάλυση προϊόντων.
- (3) Ποια είναι τα πιθανά πειραματικά σφάλματα κατά την ανάλυση ρευστών δειγμάτων με αέρια χρωματογραφία;

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Pecok/Shields/Cairns/Mc William, «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Μετάφραση: Σ. Βολιώτης, Β' ΕΚΔΟΣΗ, εκδόσεις Γ. Πνευματικός (1980).
- [2] Γ.Α. Βάρβογλης και Ν.Ε. Αλεξάνδρου, «Οργανική Χημεία», 5^η έκδοση (1971).
- [3] [Principle of a six port sampling valve](#)